

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-318926

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

(51)Int.Cl. B41M 5/26

(21)Application number : 04-357613

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1992

(72)Inventor : MORI YASUTOMO
NARUSE MITSURU

(30)Priority

Priority number : 04 95893
03360365

Priority date : 23.03.1992
28.12.1991

Priority country : JP

JP

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a thermal recording material excellent in water resistance, plasticizer resistance, color forming characteristics and head matching properties.

CONSTITUTION: A thermal recording material is characterized by that a protective layer using at least one of a copolymer resin (A) obtained by polymerizing at least one of (meth)acrylamide, acrylonitrile and a vinyl monomer having a carboxyl group and a core-shell type emulsion copolymer resin (B) obtained by polymerizing (meth)acrylamide in the presence of a seed emulsion of an acrylic (co)polymer and a crosslinking agent having two or more alkyleneimino group is provided on a thermal recording layer. Further, this thermal recording material is characterized by that a protective layer together using at least one of the resins (A), (B) and silicon oxide compd. pigment is provided on the thermal recording layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.11.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-318926

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26		6956-2H	B 4 1 M 5/ 18	1 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 13 頁)

(21)出願番号	特願平4-357613	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成4年(1992)12月24日	(72)発明者	森 泰智 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(31)優先権主張番号	特願平4-95893	(72)発明者	成瀬 充 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(32)優先日	平4(1992)3月23日	(74)代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平3-360365		
(32)優先日	平3(1991)12月28日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 感熱記録材料

(57)【要約】

【目的】 耐水性、耐可塑剤性、耐水性、発色特性及びヘッドマッチング性に優れた感熱記録材料を提供すること。

【構成】 感熱記録層上に、(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル及びカルボキシル基を有するビニル単量体の少なくとも1種を重合して得られる共重合体樹脂(A)、或いはアクリル系(共)重合体のシードエマルジョンの存在下で(メタ)アクリルアミドを重合して得られるコアシェル型エマルジョンの共重合体樹脂(B)の少なくとも1種を用い、これにアルキレンイミノ基を2個以上有する架橋剤を用いた保護層を設けたことを特徴とする感熱記録材料。また、感熱記録層上に、前記樹脂(A)、(B)の少なくとも1種と酸化珪素化合物顔料を併用した保護層を設けたことを特徴とする感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に熱により呈色する感熱記録層を設け、さらに該感熱記録層上に樹脂と架橋剤を主成分とする保護層を設けた感熱記録材料において、該樹脂として、

- a. アクリルアミド又はメタクリルアミド、
- b. アクリロニトリル、
- c. カルボキシル基を有するビニル単量体の少なくとも1種

を重合して得られる共重合体樹脂(A)、或いはアクリル系重合体又はアクリル系共重合体のシードエマルジョンの存在下で、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを重合して得られるコアシェル型エマルジョンの共重合体樹脂(B)の少なくとも1種を用い、かつ該架橋剤として、アルキレンイミノ基を2個以上有する化合物を用いたことを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】 支持体上に熱により呈色する感熱記録層を設け、さらに該感熱記録層上に樹脂と顔料を主成分とする保護層を設けた感熱記録材料において、該樹脂として、

- a. アクリルアミド又はメタクリルアミド、
- b. アクリロニトリル、
- c. カルボキシル基を有するビニル単量体の少なくとも1種

を重合して得られる共重合体樹脂(A)、或いはアクリル系重合体又はアクリル系共重合体のシードエマルジョンの存在下で、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを重合して得られるコアシェル型エマルジョンの共重合体樹脂(B)の少なくとも1種を用い、かつ該顔料として、酸化珪素化合物を用いたことを特徴とする感熱記録材料。

【請求項3】 顔料と樹脂の重量比率(顔料重量/樹脂重量)が1以下であることを特徴とする請求項2記載の感熱記録材料。

【請求項4】 顔料の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、吸油量が $100\text{cc}/100\text{g}$ 以下、かつ比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項2記載の感熱記録材料。

【請求項5】 前記支持体裏面に更に請求項1記載の樹脂と架橋剤を主成分としたバックコート層を設けたことを特徴とする請求項1又は2記載の感熱記録材料。

【請求項6】 前記支持体と感熱記録層の間に請求項1記載の樹脂と架橋剤を主成分とするアンダーコート層を設けたことを特徴とする請求項1又は2記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感熱記録材料に関し、更に詳しくは熱により呈色する感熱記録層を支持体上に設けた感熱記録材料の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、紙、フィルム等の支持体上に、熱発色性組成物を主成分とした感熱発色層を設けた感熱記録材料は、熱ヘッド・熱ペン・レーザー光・ストロボランプ等で加熱することで発色画像が得られる。この種の記録材料は、他の記録材料に比べ、記録時に、煩雑な操作、装置が不要であり、短時間で記録でき、騒音の発生及び環境汚染が少ないこと、コストが安いことなどの利点の為、図書、文書などの複写に用いられる他、ファクシミリ、電子計算機、レコーダー、ラベル、券売機等多方面な記録材料として用いられている。このような感熱記録材料に用いられる熱発色性組成物は一般に発色剤と、この発色剤を熱時発色せしめる顕色剤とからなり、発色剤としては例えばラクトン、ラクタム又はスピロピラン環を有する無色又は淡色のロイコ染料が、また顕色剤としては従来から有機酸、フェノール性物質が用いられている。この発色剤と顕色剤とを組合せた記録材料は、殊に得られる画像の色調が鮮明であり、かつ地肌の白色度が高く、しかも画像の耐候性が優れているという利点を有し、広く利用されている。

【0003】しかしながら、この種の感熱記録材料は水やDOA、DOP等の可塑剤に接触すると画像が消失したり、油、エタノール、酢酸エチル等の溶剤により白色部が発色したり、画像信頼性に劣るという欠点が存在する。これらの改善として、感熱記録層上に保護層を設けることが提案されている(特開昭54-128347号、特開昭54-3594号)。このような保護層には、耐油性、耐可塑剤性を高める為に水溶性樹脂、例えばポリビニルアルコールとその変性タイプ、でん粉とその変性タイプ等が有効であるという提案もなされており(特開昭56-126193号、特開昭56-13993号)、水溶性樹脂が主に用いられている。しかしこのような水溶性樹脂を用いた保護層には耐水性が欠ける場合が多く、架橋剤を併用することで保護層を硬化させる方法(特開昭57-188392号)がよく用いられている。架橋剤としては多くのものが提案されているが、それぞれ不十分な問題が残されている。例えばグリジル系架橋剤(特開昭57-188392号)を用いることで耐油性、耐マッチング性(熱ヘッドのカス付着)に優れたものが提案されているが、反応性が良くなく耐水性としては充分といえない。

【0004】アミノ化合物にグリオキシル系架橋剤を使用した保護層(特開昭64-61287号)は耐水性、耐薬品性にすぐれるが、ホルマリンを発生するので食品用ラベルの使用には不適である。さらにアミノ基を含む架橋剤に関しては、保護層の異変を引き起し、アジリジン系架橋剤は水溶液中で不安定であり、グリシジルアミン系架橋剤に関してはホルマリン発生等の問題が残されている。エポキシ系架橋剤の使用(特開昭49-36343号、特開昭60-68990号)が提案されている

が、芳香環を有する物は耐可塑性に劣り、グリコールタイプのものは耐熱性、地肌発色等の問題点を残している。また、これら方法は感度を低下させたり、サーマルヘッドとのマッチング性（カス付着性、印字かすれ等）の欠点を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の問題点を克服し、耐可塑性、耐熱性、及び耐水性に優れ、発色濃度が高く、また記録部の消色や非印字部の発色防止にも優れ、さらにサーマルヘッドとの、マッチング性、ステッキング等にも優れた感熱記録材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、支持体上に熱により呈色する感熱記録層を設け、さらに該感熱記録層上に樹脂と架橋剤を主成分とする保護層を設けた感熱記録材料において、該樹脂として、

- a. アクリルアミド又はメタクリルアミド、
- b. アクリロニトリル、
- c. カルボキシル基を有するビニル単量体の少なくとも1種

を重合して得られる共重合体樹脂（A）、或いはアクリル系重合体又はアクリル系共重合体のシードエマルジョンの存在下で、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを重合して得られるコアシェル型エマルジョンの共重合体樹脂（B）の少なくとも1種を用い、かつ該架橋剤として、アルキレンイミノ基を2個以上有する化合物を用いたことを特徴とする感熱記録材料が提供され、また、支持体上に熱により呈色する感熱記録層を設け、さらに該感熱記録層上に樹脂と顔料を主成分とする保護層を設けた感熱記録材料において、該樹脂として、

- a. アクリルアミド又はメタクリルアミド、
- b. アクリロニトリル、
- c. カルボキシル基を有するビニル単量体の少なくとも1種

を重合して得られる共重合体樹脂（A）、或いはアクリル系重合体又はアクリル系共重合体のシードエマルジョンの存在下で、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを重合して得られるコアシェル型エマルジョンの共重合体樹脂（B）の少なくとも1種を用い、かつ該顔料として、酸化珪素化合物を用いたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。

【0007】また、顔料と樹脂の重量比率（顔料単量／樹脂重量）が1以下であることを特徴とする前記感熱記録材料が提供され、また、顔料の平均粒径が0.1 μm 以下であり、吸油量が100cc/100g以下、かつ比表面積が100 m^2/g 以上であることを特徴とする前記感熱記録材料が提供され、更に、前記支持体裏面にも前記樹脂と架橋剤を主成分としたバックコート層を設けたことを特徴とする前記感熱記録材料が提供され、更

にまた、前記支持体と感熱記録層の間にも前記樹脂と架橋剤を主成分とするアンダーコート層を設けたことを特徴とする前記感熱記録材料が提供される。

【0008】本発明の感熱記録材料の保護層に用いる共重合体樹脂（A）は、

- a. アクリルアミド又はメタクリルアミド、
- b. アクリロニトリル、
- c. カルボキシル基を有するビニル単量体の少なくとも1種

を共重合して得られる樹脂である。前記 a, b, c の各単量体の使用割合は a が 45～85 重量%、b が 10～50 重量%、c が 3～20 重量% が好ましい。該共重合体樹脂（A）は、従来公知の方法で製造することができる。

【0009】本発明の感熱記録材料の保護層に用いるもう一つの樹脂（B）は、アクリル系重合体又はアクリル系共重合体のシードエマルジョンの存在下で、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを重合して得られるコアシェル型エマルジョンの共重合体樹脂である。該共重合体樹脂（B）は、機能分離型であるため、バリア性、ヘッドマッチング性に関して好ましい作用効果を与える。該共重合体樹脂（B）は、従来公知の方法で製造することができる。

【0010】これらの保護層に用いる共重合体樹脂

（A）及び（B）は、それらを製造するに当たって、必要に応じて他の共重合性単量体を併用して共重合させてもよい。

【0011】本発明の保護層に用いる樹脂は前記したものであるが、もちろんこれらと従来から保護層に用いられている樹脂を併用することも可能である。このような樹脂としては、一般に公知である天然樹脂（例えば、アルギン酸ソーダ、澱粉、カゼイン、セルロース）や合成樹脂が任意に使用できるが、中でもポリビニルアルコール、ポリカルボン酸化合物、ポリアクリルアミド及びこれらの変性物又は誘導体であるものがアジリジンとの反応性及び成膜性によい。変性物又は誘導体とは、ポリビニルアルコール、ポリカルボン酸化合物、ポリアクリルアミドを含有し、その他の成分を共重合やグラフト重合させるか、もしくは官能基にペンダントとして結合させた化合物を意味する。更に、ポリビニルアルコール（PVA）の中でも、エポキシ基変性PVA、シラノール基変性PVA、アセトアセチル基変性PVA、アクリルアミド変性PVA、ブチラール化PVA-マレイン酸共重合体、N-メチロールウレタン化PVA、アミノ基変性PVA及び、完全ケン化PVAが良好な結果を示す。完全ケン化PVAはケン化度0.5%以上の物が好ましい。特に良好なものは、エポキシ基変性PVAである。又、ポリカルボン酸化合物の中では、ステレン-アクリル酸共重合体、アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体、ステレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合

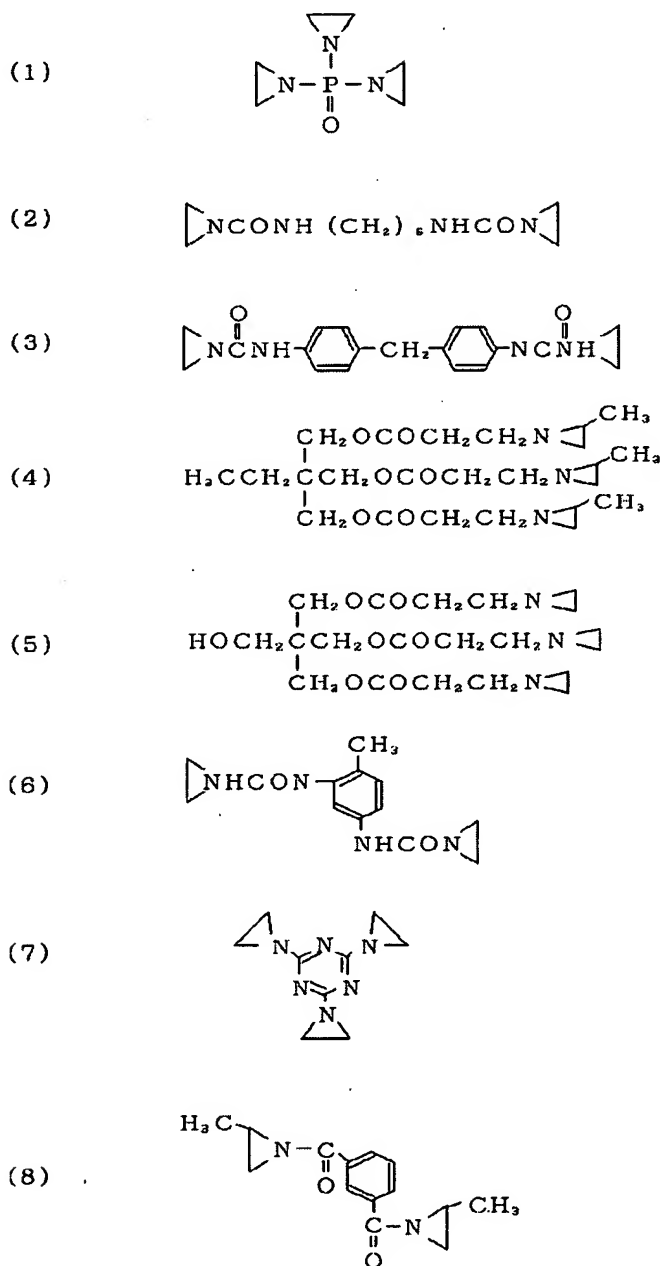
体、スチレンーマレイン酸共重合体、イソブチレンー無水マレイン酸共重合体及びこの誘導体、スチレンーアクリル酸ーアクリルアミド共重合体が好ましい。特に好ましいものは、イソブチレンー無水マレイン酸共重合体及びこの誘導体かスチレンーアクリルアミド共重合体である。更に、ポリエチレンイミン、水性ポリエステル、水性ポリウレタン、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル酸エステル系（共）重合体、エポキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル及びこれらの誘導体等の水性エマルジョン樹脂等が挙げられる。

【0012】本発明の感熱記録材料において、樹脂に更

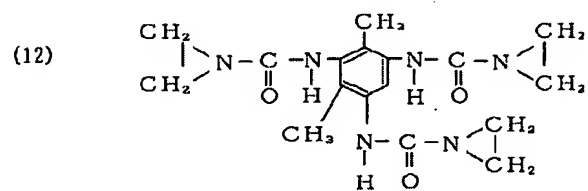
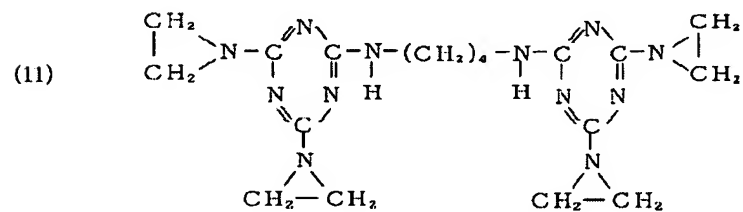
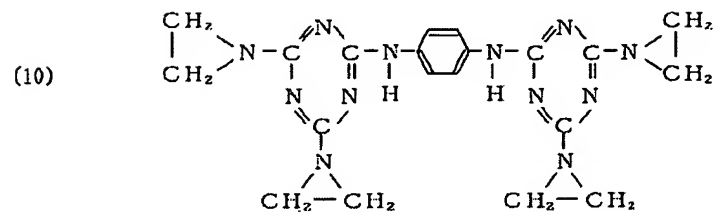
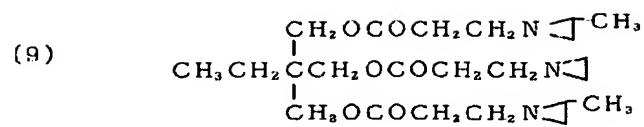
に架橋剤を組み合わせた保護層を設けることにより、耐水性、耐可塑性、耐熱性が優れたものとなる。このような架橋剤としては、アジリジン系化合物、グリシジル系化合物、エピクロロヒドリン系化合物、グリオキサール、メチロール基含有化合物、ホウ酸等を挙げることができるが、耐水性の点からアジリジン系化合物が特に好ましい。アジリジン系化合物としては次の表1のものが挙げられる。

【0013】

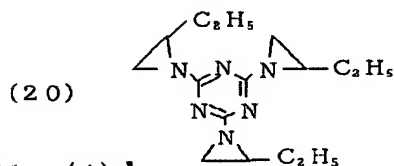
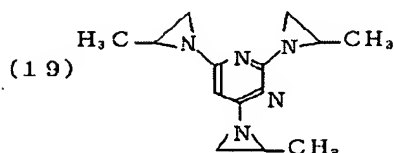
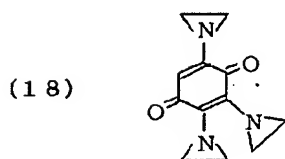
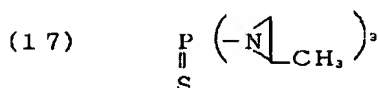
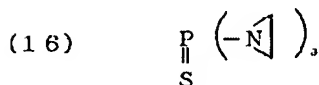
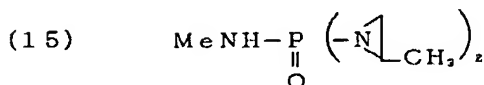
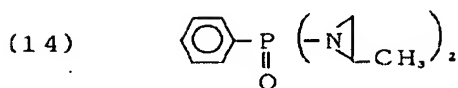
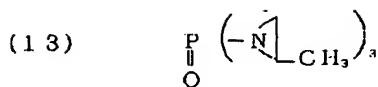
【表1-(1)】



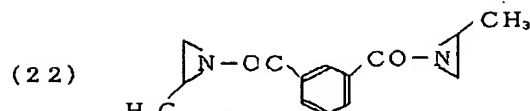
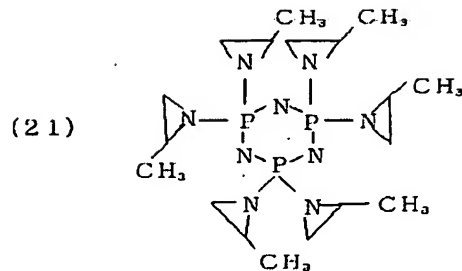
【表1-(2)】



【表 1 - (3)】



【表1-(4)】



【0014】また、本発明においては該顔料として、酸化珪素化合物を用いるが、これらの酸化珪素化合物の具体例としては、たとえば、二酸化ケイ素、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸亜鉛等が挙げられる。この内、二酸化ケイ素、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウムが好ましい。また、脂肪酸や炭酸カルシウムやシランカップリング剤などで表面処理された酸化珪素化合物でも良い。本発明で用いる顔料は、平均粒径が0.1μm以下、吸油量が100cc/100g以下かつ比表面積が100m²/g以上のものが好ましい。

【0015】本発明においては、前記顔料と共に下記に示すような吸油性顔料を併用することも良い。吸油性顔料としては、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リトボン、タルク、ロウ石、カオリン、水酸化アルミニウム、焼成カオリンなどの無機顔料、尿素ホルマリン樹脂、ポリエチレン粉末等の有機顔料などが挙げられる。

【0016】本発明の保護層においては、前記の樹脂、架橋剤の他に、必要に応じ、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、フィラー、界面活性剤、紫外線吸収剤、熱可融性物質(又は滑剤)、圧力発色防止剤等を併用することができる。この場合、フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。また熱可融性物質としては、例えば、高級脂肪酸又はそのエステル、アミドもしくは金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム等)の他、各種ワックス類(ポリエチレンワックス、カルナバロワックス、パラフィンワックス、マイクロフリストリンワックス)、芳香族カルボン酸とアミンとの縮合物、脂肪酸アミド、安息香酸フェニルエステル、高級直

鎖グリコール、3,4-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジアルキル、高級ケトン、p-ベンジルピフェニルその他の熱可融性有機化合物等の50~200℃の程度の融点を持つものが挙げられる。

【0017】本発明において用いる熱により呈色させる方式としては、ロイコ染料と顕色剤との発色反応を利用するもの、ジアゾ化合物とカップラーの反応を利用するもの、イソシアナートとアミンの反応を利用するものなどがある。本発明の特徴は感熱記録材料の保護層にあるので、特に発色方式を限定するものではない。以下、感熱記録方式として、一般的なロイコ染料を用いた方式のものについて説明を進める。

【0018】本発明において、感熱記録層で用いられるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

【0019】3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフフルオラン、3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-イソアミル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロルフフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフフルオラン、3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-[N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ]-6-ジエチルアミノフルオラン、2-[3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム]、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2',4'-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-5

-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロピラン、6'-プロモ-3'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロピラン、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、3-モルホリノ-7-(N-プロピル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフフェニル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ビペリジノフルオラン、2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、3-(N-メチル-N-イソプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7-α-ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4',5'-ベンゾフルオラン、3-N-エチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン等。

【0020】また、本発明の感熱記録層で用いる顕色剤としては、前記ロイコ染料を接触時発色させる電子受容性の種々の化合物、例えばフェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸及びその金属塩等が好ましく適用され、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられる。

【0021】4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(o-メチルフェノール)、4,4'-セカンダリーブチリデンビスフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリーブチルフェノール)、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、2,2'-

メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリブチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4,4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-ジフェノールスルホン、4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジフェノールスルホキシド、p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、プロトカテキユ酸ベンジル、没食子酸ステアリル、没食子酸ラウリル、没食子酸オクチル、1,7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタン、1,5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロパン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2-ヒドロキシプロパン、N,N'-ジフェニルチオ尿素、N,N'-ジ(m-クロロフェニル)チオ尿素、サリチルアニリド、5-クロロ-サリチルアニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、ヒドロキシナフトエ酸の亜鉛、アルミニウム、カルシウム等の金属塩、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエステル、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2,4'-ジフェノールスルホン、3,3'-ジアリル-4,4'-ジフェノールスルホン、 α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- α -メチルトルエン、チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールS等。

【0022】本発明の感熱記録材料を製造するために、ロイコ染料及び顔色剤を支持体上に結合支持させる場合、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、その具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0023】ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、エチレン-無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重

〔A液〕

3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-
メチル-7-アニリノフルオラン
ポリビニルアルコールの10%水溶液

10部

10部

合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のエマルジョンやスチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックス等。

【0024】また、本発明の感熱記録層においては、前記ロイコ染料及び顔色剤と共に、必要に応じ、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、フィラー、界面活性剤、熱可融性物質(又は滑剤)、圧力発色防止剤等を併用することができる。この場合、フィラー及び熱可融性物質の具体例としては、前記保護層との関連で例示されたものと同様のものが挙げられる。

【0025】本発明においては、支持体と感熱記録層の間にアンダーコート層を設けることも可能である。この場合、アンダーコート層を構成する主成分としては、前記保護層において用いた樹脂と架橋剤が好ましく使用される。このような構成にすると、支持体裏面から浸出する水や薬品に対する耐水性や耐薬品性が優れたものとなる。また、本発明においては、支持体の裏面にバックコート層を設けることができるが、この場合の主成分としても前記保護層において用いた樹脂と架橋剤を用いることが望ましい。かかる構成によれば、支持体裏面からの水や薬品の浸出を効果的に抑制することができる。更に、本発明においては、保護層を2層以上構成することも可能である。

【0026】本発明の感熱記録材料は、種々の分野において利用されるが、殊に、前記した優れた発色画像及び地肌部の安定性を利用し、感熱記録型ラベルシートや、感熱記録型磁気券紙として有利に利用することができる。感熱記録型ラベルシートの場合、支持体の一方の面に、前記したロイコ染料及び顔色剤を含有する感熱記録層と前記保護層を設け、支持体の他方の面に、接着剤層を介して剥離台紙を設ければよく、磁気券紙の場合は、この剥離台紙に代えて、強磁性体と結合剤とを主成分とする磁気記録層を設ければよい。

【0027】

【実施例】本発明を次に実施例により更に詳細に説明する。なお、以下の部及び%はいずれも重量基準である。

【0028】実施例1~8、比較例1~6

〔感熱記録層の形成〕下記組成からなる混合物をそれぞれサンドグラインダーで2~4時間粉碎分散して、〔A液〕及び〔B液〕を調製した。

水	80部
〔B液〕	
4-ヒドロキシフェニル-4'-イソプロポキシフェニルスルホン	10部
炭酸カルシウム	10部
1,1,3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシル) フェニル)ブタン	5部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部
水	

更に、〔A液〕、〔B液〕ともにサンドミルにて24時間分散し各分散液を得て、重量比が〔A液〕：〔B液〕＝1：3となるよう混合攪拌して感熱記録層塗布液を調製し、市販上質紙に乾燥後塗布量が坪量50g/m²、

乾燥重量が5g/m²になるように塗布乾燥して感熱記録層塗布済紙を得た。

【0029】

〔保護層、アンダーコート層又はバックコート層塗布液〕

カーオリン分散液	20部
樹脂 (表2記載のもの)	40部
架橋剤 (表2記載のもの) 10%水溶液 (分散液)	1部
水	49部

上記各塗布液を表2記載の層形成液として用い、前記感熱記録層形成済上質紙上の記録層上、上質紙裏面上あるいは上質紙と感熱記録層との間に乾燥重量が3g/m²になるように塗布乾燥して所定の層を形成し、実施例1～8、比較例1～6の感熱記録材料を作成した。

【0030】なお、表2においてA₁、A₂、B₁は次のものを意味する。

A₁：コアがアクリルニトリル重合体であり、シエルがアクリルアミドとアクリル酸の共重合体からなるコアシ

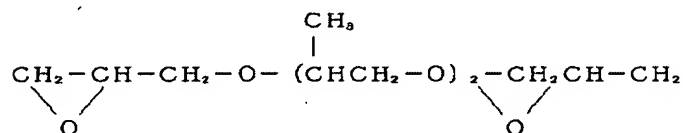
ェル型エマルジョン (三井東圧社製「XFE1845」)

A₂：(a) アクリルアミド 48重量%
(b) アクリロニトリル 41重量%
(c) アクリル酸 11重量%

からなる共重合体樹脂。

B₁：化1で示される化合物

【化1】



【0031】

【表2】

	層	架橋剤	樹脂
実施例 1	保護層	トリメチロールプロパン-トリ -β-アジリジニルプロピオネート	A ₁
実施例 2	保護層	N,N'-トルエン-2,4-ビス(1-ア ジリジンカルボキシアミド)	A ₁
実施例 3	保護層 アダーコート層	N,N'-トルエン-2,4-ビス(1-ア ジリジンカルボキシアミド)	A ₁
実施例 4	保護層 バックコート層	N,N'-トルエン-2,4-ビス(1-ア ジリジンカルボキシアミド)	A ₁
実施例 5	保護層	トリメチロールプロパン-トリ -β-アジリジニルプロピオネート	A ₂
実施例 6	保護層	N,N'-トルエン-2,4-ビス(1-ア ジリジンカルボキシアミド)	A ₂
実施例 7	保護層 アダーコート層	N,N'-トルエン-2,4-ビス(1-ア ジリジンカルボキシアミド)	A ₂
実施例 8	保護層 バックコート層	N,N'-トルエン-2,4-ビス(1-ア ジリジンカルボキシアミド)	A ₂
比較例 1	保護層	グリオキザール	A ₁
比較例 2	保護層	B ₁	A ₁
比較例 3	保護層 アダーコート層	グリオキザール	A ₁
比較例 4	保護層 アダーコート層	B ₁	A ₁
比較例 5	保護層 アダーコート層	グリオキザール	A ₁
比較例 6	保護層 バックコート層	B ₁	A ₁

【0032】実施例1～8、比較例1～6で得られた感熱記録材料について、耐可塑性、耐水性及び耐熱性を、以下に記載した方法により測定した。結果を表3に示す。

〔耐可塑性〕熱ブロックを用い、マクベス濃度計における濃度1.30に発色させたところに、DOAを塗り、30℃、16時間後、マクベス濃度計で濃度を測定した。

〔耐水性〕40℃、16時間放置後、水中に16時間浸

け、指で摩擦して剥れ状態を評価した。

○…剥がれなく良好 △…わずかに剥れが生じる
×…剥れが生じて不良

〔耐熱性〕マクベス濃度計で測定したサンプルを70℃、1時間放置後、再びマクベス濃度計で測定し、放置前後で地肌部で発色があるかどうか調べる。尚、試験前の地肌濃度は0.07であった。

【0033】

【表3】

	耐可塑剤性		耐水性		耐熱性
	表	裏	表	裏	
実施例 1	1.27	0.60	○	△	0.13
実施例 2	1.29	0.58	○	△	0.11
実施例 3	1.28	1.28	○	△	0.12
実施例 4	1.29	1.28	○	○	0.11
実施例 5	1.27	0.60	○	△	0.13
実施例 6	1.29	0.58	○	△	0.11
実施例 7	1.28	1.28	○	△	0.12
実施例 8	1.29	1.28	○	○	0.11
比較例 1	0.58	1.28	×	△	0.38
比較例 2	1.24	0.60	○	△	0.41
比較例 3	0.60	0.58	×	△	0.36
比較例 4	1.26	0.62	○	△	0.40
比較例 5	0.64	0.60	×	△	0.33
比較例 6	1.24	1.26	○	△	0.42

【0034】実施例9～17、比較例7～9
〔感熱記録層の形成〕下記組成からなる混合物をそれぞれ

れサンドグラインダーで5時間粉碎分散して、〔C液〕及び〔D液〕を調製した。

〔C液〕

3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-	10部
メチル-7-アニリノフルオラン	
ポリビニルアルコールの10%水溶液	10部
水	80部

〔D液〕

P-ヒドロキシ安息香酸ベンジル	10部
ポリビニルアルコール水溶液	10部
炭酸カルシウム	20部
水	60部

次に、〔C液〕と〔D液〕とを重量比で1：3になるように混合攪拌し、感熱記録層塗布液を調製し、市販の上質紙に坪量52g/m²、乾燥付着量が6.5g/m²に

なるようにラボコーティングマシンで塗布乾燥し、感熱記録層塗布済紙を作成した。

【0035】

〔保護層塗布液〕

顔料分散液（表4記載のもの）	20部
樹脂（表4記載のもの）	40部
架橋剤（表4記載のもの）10%水溶液（分散液）	1部
滑剤（表4記載のもの）	2部
水	49部

上記各塗布液を表4記載の層形成液として用い、前記感熱記録層形成済紙上の記録層上に乾燥付着量が3g/m²になるようにラボコーティングマシンで塗布乾燥して、保護層を形成し、スーパーキャレンダーにて表面処理し、実施例9～17、比較例7～9の感熱記録材料を作成した。

【0036】なお、表4においてA₁（前記したものと同じ）、A₃、A₄は次のものを意味する。

A₁：コアがアクリロニトリル重合体であり、シエルが

アクリルアミドとアクリル酸の共重合体からなるコアシエル型エマルジョン

（三井東圧社製「XFE1845」）

A₃：アクリロニトリル／アクリルアミド／アクリル酸3元共重合体

（ハリマ化成社製「ハリコートTS20」）

A₄：カルボキシル変性PVA

【0037】

【表4】

	顔料	粒径 (μ)	吸油量 (cc/100g)	比表面積 (m^2/g)	樹脂	顔料/樹脂 (重量比)	架橋剤 (TAZM 相互薬工社製)	滑剤 (377リン酸 亜鉛)(g)
実施例9	二酸化ケイ素	0.05	50	150	A ₁	0.5/1.0	アジリジン系	0.05
実施例10	二酸化ケイ素	0.05	50	150	A ₈	0.5/1.0	アジリジン系	0.05
実施例11	二酸化ケイ素	0.5	50	150	A ₁	0.5/1.0	アジリジン系	0.05
実施例12	二酸化ケイ素	0.5	150	150	A ₁	0.5/1.0	アジリジン系	0.05
実施例13	二酸化ケイ素	0.05	150	150	A ₁	0.5/1.0	アジリジン系	0.05
実施例14	ケイ酸カルシウム	0.5	100	150	A ₁	0.5/1.0	アジリジン系	0.05
実施例15	ケイ酸アルミニウム	0.05	150	150	A ₁	0.5/1.0	アジリジン系	0.05
実施例16	二酸化ケイ素	0.05	50	150	A ₁	1.5/1.0	アジリジン系	0.05
実施例17	二酸化ケイ素	0.05	50	200	A ₈	0.5/1.0	アジリジン系	0.05
比較例7	二酸化ケイ素	0.05	50	150	A ₄	0.5/1.0	アジリジン系	0.05
比較例8	カオリン	0.05	50	50	A ₁	0.5/1.0	アジリジン系	0.05
比較例9	二酸化ケイ素	0.05	50	80	A ₆	0.5/1.0	アジリジン系	0.05

【0038】実施例9～17、比較例7～9で得られた感熱記録材料について、発色特性、耐可塑性、カス付着を以下に記載した方法により測定した。結果を表5に示す。

〔発色特性〕松下（株）製 印字装置にて、0.6W、1.2msecにて印字し、マクベス濃度測定機RD-914にて濃度を測定した。

〔耐可塑性〕上記の如く印字したサンプルに、市販のポリラップを接着し、40℃にて24時間放置した場合

の濃度の残存率を測定した。

〔カス付着〕サーマルプリンターにて30km印字し、その後のサーマルヘッド上のカス付着を観察した。

◎…付着なし、印字に問題がない。

○…やや付着しているが、印字には問題がない。

×…著しく付着しており、印字に問題がある。

【0039】

【表5】

	発色特性	耐可塑剤性	カス付着
実施例 9	1.45	85	◎
実施例10	1.43	85	◎
実施例11	1.46	84	◎
実施例12	1.40	88	◎
実施例13	1.46	88	◎
実施例14	1.45	87	◎
実施例15	1.47	88	◎
実施例16	1.28	85	○
実施例17	1.45	88	◎
比較例 7	1.37	65	×
比較例 8	1.35	75	○
比較例 9	1.30	75	○

【0040】

【発明の効果】表3及び表5から明らかなように、本発明の感熱記録材料は、(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル及びカルボキシル基を有するビニル単量体の少なくとも1種を重合して得られる共重合体樹脂

(A)、或いはアクリル系(共)重合体のシードエマルジョンの存在下でアクリルアミド及び/又はメタクリルアミドを重合して得られるコアシェル型エマルジョンの共重合体樹脂(B)の少なくとも1種を用い、これに架橋剤としてアルキレンイミノ基を2個以上有する化合物を用いた保護層を設けたため、耐水性、耐熱性、耐可塑

剤性が優れたものとなる。また前記(A)、(B)の少なくとも1種を用い、これに顔料として酸化珪素化合物を併用した保護層を設けたことにより、発色特性、耐可塑剤性(保存性)、カス付着(ヘッドマッチング性)に優れたものとなる。更に、前記樹脂(A)、(B)の少なくとも1種を用い、これに架橋剤としてアルキレンイミノ基を2個以上有する化合物を用いたバックコート層またはアンダーコート層を設けたものは支持体裏面からの水や薬品に対する耐水性、耐薬品性に優れたものとなる。